

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 667 728

(21) N° d'enregistrement national :

90 12583

(51) Int Cl⁵ : H 01 M 4/86, 8/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 08.10.90.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.04.92 Bulletin 92/15.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : SORAPEC Société Anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : Bronoel Guy, Besse Serge et Tas in
Noëlle.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Michel Moinas.

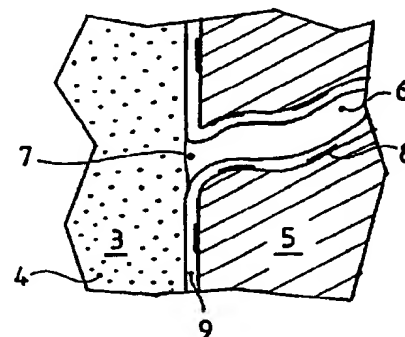
(54) Pile à combustible.

(57) La pile à combustible comprend au moins deux élec-
trodes poreuses, un catalyseur (8) étant dispersé à la sur-
face des pores (7). Les pores (7) et la face interne des
électrodes sont revêtus d'un électrolyte solide sous forme
d'un film (9) constitué d'un polymère à conduction protoni-
que, et les électrodes enserrent par leur face interne une
matrice (3) poreuse remplie d'un électrolyte liquide acide
(4).

Le film solide (9) de polymère à conduction protonique,
qui peut être un film continu, peut être constitué d'un ami-
nosil du type:



ou un composé perfluoré.



FR 2 667 728 - A1



PILE A COMBUSTIBLE

La présente invention se rapporte à une pile à combustible, du type pile à combustible hydrogène-oxygène.

5 Depuis quelques années, on a atteint des performances très intéressantes dans les piles à combustible hydrogène-oxygène, dans lesquelles on emploie comme électrolyte une membrane en polymère à conduction protonique. Le système le plus efficace comporte des électrodes ayant une structure dite à triple contact,
10 la liaison entre le catalyseur dispersé à la surface des pores de l'électrode et la membrane étant assurée par un film de polymère également conducteur protonique.

La demanderesse a mis en évidence que l'efficacité de la pile n'est pas liée à l'emploi d'une membrane comme électrolyte,
15 mais essentiellement au mode de transport des espèces et des charges dans le domaine où coexistent catalyseur, film d'électrolyte solide et gaz. Il faut en effet noter que l'utilisation de membrane comporte divers inconvénients :

a) Pour des épaisseurs de membrane aisément réalisables
20 industriellement, la résistance introduite par la membrane est supérieure, même pour les meilleurs matériaux dont on dispose actuellement, à celle induite par un électrolyte conventionnel d'épaisseur sensiblement équivalente.

b) Le maintien d'un bon équilibre d'hydratation de la membrane est un point délicat, le transport des molécules d'eau étant plus difficile au sein d'une membrane que dans un électrolyte liquide.

5 c) Le coût des membranes est actuellement un frein important au développement de ces piles.

En effet, bien qu'on puisse relever dans la littérature l'obtention de densités de courant pouvant atteindre 2 A/cm², ce qui minimise la surface de membrane à utiliser (soit 0,1 m²/kW), ces valeurs sont relatives à des électrodes comportant des taux de platinoïdes importants et sont obtenues pour des tensions de pile
10 relativement faibles (0,5-0,6 V). Dans de nombreuses applications telles que dans les véhicules électriques, on devra opérer avec des rendements élevés et des électrodes dépourvues de platine, ce qui conduira à des densités de courant cinq à dix fois plus faibles.
15 Dans ces conditions, même dans des hypothèses de grande production, l'utilisation de membrane conduirait à des surcoûts inadmissibles.

L'invention résoud ces problèmes en proposant une pile à combustible sans membrane, laquelle comprend au moins deux électrodes poreuses, avantageusement du type à triple contact, un
20 catalyseur étant dispersé à la surface des pores.

Les pores et la face interne des électrodes sont revêtus d'un film solide constitué d'un polymère à conduction protonique, et les électrodes enserrant par leur face interne une matrice poreuse remplie d'un électrolyte liquide acide.

Avantageusement, le film solide est continu et le diamètre des pores est choisi de telle façon que la tension capillaire assurant la rétention de l'électrolyte liquide dans la matrice est plus importante que celle qui existe entre l'électrolyte liquide et les pores constituant les électrodes. On est ainsi assuré d'une bonne cohésion et d'une bonne intégrité de structure.

De préférence, la résistance surfacique de la matrice imprégnée d'électrolyte liquide est inférieure à 0,3 Ohm.cm. La porosité de la matrice et son épaisseur sont choisies en conséquence.

L'électrolyte solide polymère peut être un aminosil du type $(\text{SiO}_3)_2 - (\text{CH}_2)_3 \text{NH}_2$, NHX , un composé perfluoré, un polyphosphate ou une autre substance portant des charges ioniques ou apte à donner des H^+ libres.

Le film de conducteur protonique a avantageusement une épaisseur comprise entre 20 et 2 000 Angströms et la structure poreuse comprend au moins un constituant hydrophobe, par exemple du polytétrafluoroéthylène.

Les piles sans membrane selon l'invention ont des bonnes caractéristiques d'électrode et comportent dans leur structure un électrolyte polymère solide et un espace inter-électrode comportant un électrolyte liquide. On notera que le polymère incorporé à l'électrode à triple contact étant à conduction protonique, l'électrolyte liquide associé sera acide.

L'ensemble composite électrolyte liquide/électrode, considéré par exemple au niveau de la cathode où s'opère la réduction de O_2 , devra permettre de réaliser au mieux les fonctions suivantes :

- 5 a) le transfert électronique entre le catalyseur et le support de collecte de décharge,
- b) le transfert aisé de O_2 de la phase gazeuse au catalyseur à travers un film d'électrolyte solide,
- c) le transport aisé des protons jusqu'à l'interface réactionnelle,
- 10 d) l'élimination rapide des moles H_2O formées à l'interface réactionnelle vers la surface de l'électrode ou à la rigueur vers l'électrolyte liquide.

L'invention résulte d'un compromis. En effet, si la fonction (b) implique que la couche d'électrolyte solide recouvrant le catalyseur soit perméable à O_2 et la moins épaisse possible, la fonction (c), en revanche, recouvrant la caractéristique de conduction ionique de l'électrolyte s'effectuera d'autant mieux que l'épaisseur sera plus grande.

On a ainsi pu montrer qu'en fonction de la porosité de l'électrode, de l'aire de la surface réactionnelle et des densités locales de courant, cette épaisseur sera comprise entre 20 et 200 Angströms. Dans les cas où cette couche est discontinue et, si, comme cela est possible, elle est remplacée localement par un matériau hydrophobe et perméable à O_2 , l'épaisseur de la couche de polymère peut être accrue jusqu'à une valeur de 2 000 Angströms.

La fonction (d) impose, dans le cas d'une élimination de H_2O à l'interface gaz/solide, une épaisseur la plus faible possible de cette couche. Par ailleurs la continuité de conduction ionique par H^+ entre les deux électrodes impose une jonction entre l'électrolyte liquide et l'électrolyte solide. Toutefois, il a été remarqué que dans le cas d'une électrolyte liquide libre, son confinement ne peut être limité à l'espace inter-électrode et par conséquent on observe un noyage des pores par l'électrolyte, ce qui dans ces conditions conduit à une polarisation excessive, car l'apport en O_2 se fait alors très mal. La matrice va donc avoir des pores très fins (par exemple inférieurs à 1 000 Angströms) mais en quantité telle que la conduction ionique de la matrice contenant son électrolyte soit convenable. Tel est le cas par exemple de structures poreuses en polypropylène ou polyéthylène où la porosité est obtenue par mélange du polymère avec une poudre fine de SiO_2 . Les essais effectués montrent que le noyage est effectivement évité.

On peut préparer la pile à combustible très simplement en réalisant d'abord les électrodes par enduction ou laminage-compactage, les électrodes recevant une dispersion de catalyseurs par divers techniques, telles que réduction chimique, adsorption sélective, pulvérisation cathodique, etc. On presse alors deux électrodes, l'une pour O_2 , l'autre pour H_2 , sur la matrice poreuse qui a été préalablement imbibée d'électrolyte acide ou qui le sera après montage. Les électrodes diffèrent généralement, mais pas obligatoirement, par la nature du catalyseur selon qu'il s'agit de l'électrode à hydrogène ou de l'électrode à oxygène.

L'invention sera mieux comprise en référence aux dessins annexés, donnés à titre d'exemple non limitatif. Dans ces dessins, où toutes les vues sont en coupe :

- 5 - la figure 1 est une vue de principe, schématique, d'une pile à combustible selon l'invention,
- la figure 2 est une vue détaillée de l'interface entre le film solide et la matrice poreuse remplie d'électrolyte liquide, et
- 10 - la figure 3 est une vue agrandie de la figure 2, expliquant le fonctionnement de la pile.

15 Comme on le voit sur la figure 1 pour la clarté de laquelle on a représenté le film solide revêtant uniquement la face interne de l'électrode, la pile se compose de deux électrodes 1 et 2 enserrant une matrice poreuse 3 remplie d'un électrolyte liquide acide 4. Comme électrolyte liquide, on peut choisir par exemple l'acide sulfurique ou les acides phosphoriques. Quant à la matrice, qui bien sûr doit être isolante électriquement, elle peut être constituée de structures poreuses de polyéthylène ou de polypropylène mélangées avec une fine poudre de silice.

20 Comme on le voit plus en détail sur la figure 2, l'électrode est composée d'un substrat conducteur 5, qui peut être choisi parmi le carbone poreux, les carbures métalliques, etc. Le substrat 5 présente des pores 7 prolongés par des canaux 6, à la surface desquels a été dispersé un catalyseur 8. On trouve également
25 du catalyseur sur la face interne de l'électrode, c'est-à-dire sur

la face de l'électrode en contact avec la matrice 3 poreuse chargée de l'électrolyte liquide 4.

Comme catalyseur 8, on peut utiliser le platine, les carbures métalliques, par exemple le carbure de tungstène pour l'électrode à hydrogène, ou encore des métaloporphyrines dispersées et pyrolysées pour l'électrode à oxygène. On trouve enfin, enrobant le tout, face interne de l'électrode et canaux 6, le film solide 9 constitué d'un polymère à conduction protonique. Comme polymère, on peut utiliser l'une des substances mentionnées plus haut, par exemple des polymères perfluorés portant des groupes SO_3^- tels que ceux vendus par Dow Chemical, ou par Du Pont de Nemours sous la marque Nafion.

Comme on le voit sur la figure 3, où c'est l'électrode à oxygène ou électrode positive qui a été représentée, le gaz oxygène vient en contact avec le catalyseur 8 en suivant un canal 6 et à travers le film 9. Sur ce catalyseur 8 arrive également des ions hydrogène en provenance de la matrice 3 remplie de l'électrolyte liquide 4 et les électrons fournis par le substrat conducteur 5. L'oxygène réagit avec ces entités pour former de l'eau, qui diffuse à travers le film solide 9 et est évacué par les canaux 6.

L'hydrogène peut être de l'hydrogène pur ou dilué dans des gaz inertes, N_2 ou CO_2 par exemple, ou encore un gaz de craquage d'ammoniac ou de reformage des alcools, gaz qui est riche en H_2 .

L'oxygène peut être pur ou dilué par des gaz inerte, cas notamment de l'air.

Exemples 1 à 6

On réalise une électrode à triple contact par une
5 opération d'empâtage par laminage-compactage dans une mousse
métallique d'or (exemples 1 et 2) ou par enduction mécanique sur un
substrat en carbone poreux par Stackpole sous la marque Stackpole PC
206 (exemples 3 et 4) ou par Zoltek sous la marque Panex PW3
(exemples 5 et 6), d'un mélange comportant 20 mg/cm² de noir de
10 carbone vendu par Cabot sous la marque Vulcan (exemples 1, 3 et 5)
ou par Degussa sous la marque Printex (exemples 2, 4 et 6), lequel
est revêtu d'une dispersion de platine à raison de 10 % en masse par
rapport au carbone, et d'un liant introduit sous la forme d'une
suspension de polytétrafluoroéthylène PTFE 30 N telle que masse PTFE
15 /(masse carbone + masse Pt) = 0,36 avant l'empâtage-séchage de la
pâte et reprise par l'isopropanol pour le laminage, puis on sèche 2
h à 300°C. On imprègne sous vide cette électrode dans une solution
de Nafion 117 (marque de De Pont de Nemours, distribué par Aldrich)
à 5 % de telle façon que la masse de Nafion 117 soit comprise entre
20 5 et 10 mg/cm².

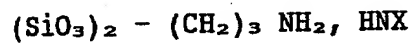
Après séchage, les deux électrodes ainsi constituées
sont placées dans un montage qui les plaquent sur une matrice en
polyéthylène poreux ayant une épaisseur de 0,2 mm, inhibée d'une
solution 2N de H₂SO₄. En alimentant en O₂ l'une des électrodes et
25 l'autre en H₂ avec une surpression d'environ 50 g/cm² on constate

qu'à 23°C le système débite sous une tension de 0,7 V un courant de l'ordre de 200 mA/cm², valeur sensiblement voisine pour tous les exemples 1 à 6.

REVENDEICATIONS

1. Pile à combustible, comprenant au moins deux électrodes poreuses (1,2), un catalyseur (8) étant dispersé à la surface des pores (7), caractérisée en ce que les pores (7) et la face interne des électrodes (1,2) sont revêtus d'un électrolyte solide sous forme d'un film solide (9) constitué d'un polymère à conduction protonique, et que les électrodes (1,2) enserrant par leur face interne une matrice poreuse (3) remplie d'un électrolyte liquide acide (4).
2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que la tension capillaire assurant la rétention de l'électrolyte liquide dans la matrice (3) est supérieure à celle qui existe entre l'électrolyte liquide (4) et les pores (7) constituant les électrodes (1,2).
3. Pile selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la résistance surfacique de la matrice (3) imprégnée d'électrolyte liquide (4) est inférieure à 0,3 Ohm.cm.
4. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que le film solide (4) de polymère à conduction protonique est un film continu.

5. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'électrolyte solide polymère est un aminosil du type :

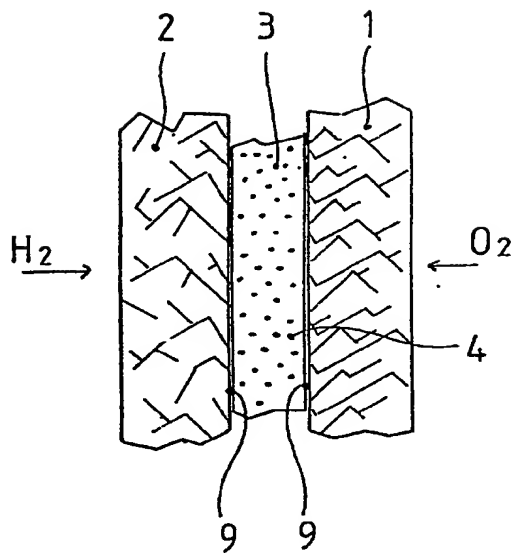
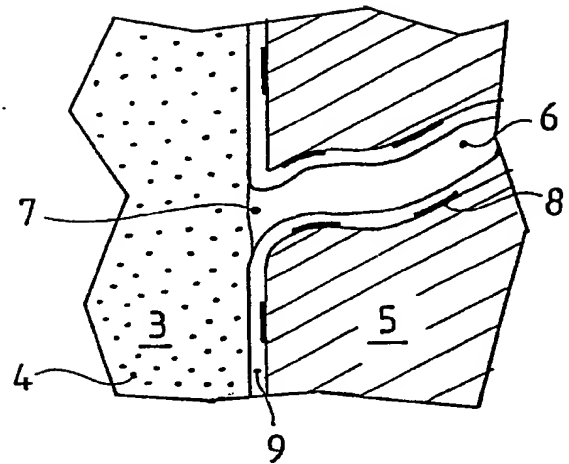
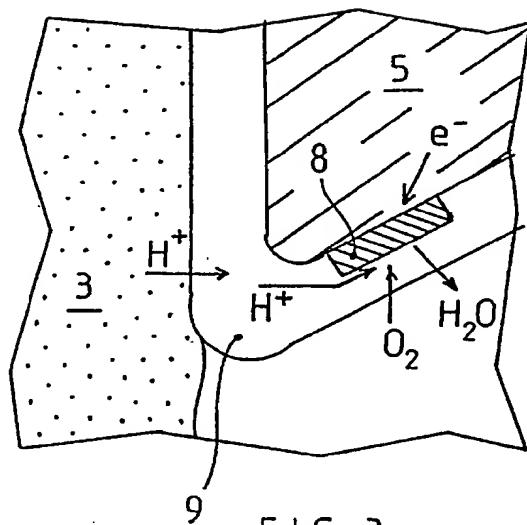


5 6. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'électrolyte solide polymère est un composé perfluoré.

7. Pile selon la revendication 1 ou 4, caractérisée en ce que le film (4) de conducteur protonique a une épaisseur comprise entre 20 et 2 000 Angströms.

10 8. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que le substrat poreux (5) dans lequel est dispersé le catalyseur (8) et sur lequel est déposé le film (7) de conducteur protonique, comprend au moins un constituant hydrophobe.

15 9. Pile selon la revendication 8, caractérisée en ce que le constituant hydrophobe est du polytétrafluoroéthylène.

FIG 1FIG 2FIG 3

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9012583
FA 450805

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EXTENDED ABSTRACTS, vol. 86-1, 4-9 mai 1986, abrégé no. 537, Spring Meeting, Boston, MA, US; S. SRINIVASAN et al.: "Enhanced electrode kinetics in phosphoric acid fuel cells by use of nafion coated porous gas diffusion electrodes" * Page 773, colonne de gauche, paragraphes 2-3; colonne de droite, paragraphe 2 *	1,4,6
Y	IDEM ---	2,8,9
Y	US-A-4 610 938 (A.J. APPLEBY) * Revendications 1,4; colonne 1, lignes 56-61; colonne 2, ligne 34 - colonne 3, ligne 20; exemple *	8,9
Y	GB-A-2 047 457 (ENERGY RESEARCH CORP.) * Revendication 18 *	2
Y	CH-A- 510 332 (AG BROWN & BOVERI) * Colonne 3, lignes 56-58; revendication 1 *	2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 75 (E-306)[1798], 4 avril 1985; & JP-A-59 209 278 (HITACHI SEISAKUSHO K.K.) 27-11-1984 * Abrégé entier *	1,4,6
Y	US-A-4 517 260 (K. MITSUDA) * Revendication 1; figure 2a; colonne 4, lignes 3-10 *	1
	--- -/-	
Date d'achèvement de la recherche 25-06-1991		Examineur D'HONDT J.W.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2667728

N° d'enregistrement
national

FR 9012583

FA 450805

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US-A-3 276 910 (R. GRASSELLI et al.) * Revendications 1,2; colonne 5, lignes 28-35 *	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 239 (E-206)[1384], 25 octobre 1983; & JP-A-58 128 668 (HITACHI SEISAKUSHO) 01-08-1983 * Abrégé en entier *	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 11, no. 187 (E-516)[2634], 16 juin 1987; & JP-A-62 017 953 (HITACHI LTD) 26-01-1987 * Abrégé en entier *	1
A	--- EXTENDED ABSTRACTS, vol. 86-2, 19-24 octobre 1986, abrégé no. 160, page 237, Princeton, NJ, US; M.N. SZENTIMAY et al.: "Oxygen reduction at perfluorosulfonate ionomer film-coated Pt electrodes - Kinetics and permeability" * Page 237, colonne de gauche, paragraphe 2 *	1
A	--- US-A-3 297 484 (L.W. NIEDRACH) * Revendications 1,11,12 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche 25-06-1991		Examineur D'HONDT J.W.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 (3-82) (P0413)

THIS PAGE BLANK (USPTO)